Ueber das Picen

und

über Hydroderivate des α-Naphtylamins und α-Naphtols.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

eingereicht von

Friedrich Bordt
aus Marienwerder, Westpreussen.

München 1888.
Buchdruckerei von M. Ernst.

Ueber das Picen

und

über Hydroderivate des α-Naphtylamins und α-Naphtols.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der

Kgl. bayer. Ludwig-Maximilians-Universität zu München

eingereicht von

Friedrich Bordt
aus Marienwerder, Westpreussen.

München 1888.
Buchdruckerei von M. Ernst.

Meinen theuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet.

Es sei mir an dieser Stelle gestattet, den Herren Professoren Dr. W. Lossen und Dr. Blochmann in Königsberg, besonders aber Herrn Privatdocenten Dr. E. Bamberger, auf dessen Anregung und unter dessen liebenswürdiger Leitung vorliegende Arbeit entstand, für ihren mir so reichlich ertheilten Rath und Beistand, sowie Herrn Professor Ad. von Baeyer, für das Interesse, das er meinen Arbeiten schenkte, meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Ueber das Picen.

Im Jahre 1873 berichtete Rasenack[1]) auf der Versammlung deutscher Naturforscher und Aerzte zu Wiesbaden über einen aus den am höchsten siedenden Antheilen des Steinkohlentheers erhaltenen, bisher unbekannten Kohlenwasserstoff. Derselbe sei dem Chrysen sehr ähnlich, jedoch weit schwerer löslich als dieser und liesse sich in das nach Graebe so charakteristische Chinon überführen. Das erhaltene Produkt löse sich mit violetter Farbe in H_2SO_4, bei längerem Kochen in diesem Lösungsmittel indigblau wie das Chrysochinon. Rasenack glaubte daher, dass dieser Kohlenwasserstoff in derselben Beziehung zum Chrysen, wie das Phenanthren zum Anthracen stehe.

Von den physikalischen Eigenschaften sei hervorzuheben, dass der Kohlenwasserstoff, auf eine Glasplatte gelegt und in durch Kobaltglas gegangenen direkten Sonnenstrahlen betrachtet, rosenroth, während Anthracen und Naphtalin unter denselben Umständen in blauem, Chrysen in grünem Lichte erscheine.

Bei der Gewinnung von Leucht- und Schmierölen sowie Paraffin aus Braunkohlentheer verfährt man bekanntlich so, dass man die Destillirblasen so weit abtreibt, bis der Rückstand eine zähe pechähnliche Masse bildet. Treibt man jedoch diese Basen bis zur

[1]) Ber. VI, 1401.

Trockne ab, so geht im letzten Stadium der Destillation ein harzartiger Körper über, der sich in der Kühlschlange festsetzt und selbst durch nachströmende gespannte Wasserdämpfe sehr schwer aus derselben zu entfernen ist. Dieser Körper sieht gelbbraun aus und hat in rohem Zustande grosse Aehnlichkeit mit Gummigutti.

Burg,[1]) der diesen Körper näher untersuchte, wies nach, dass derselbe ein bis dahin unbekannter Kohlenwasserstoff sei; er nannte ihn wegen seiner Gewinnung aus dem Braunkohlenpech, Picen.

Durch wiederholtes Lösen in kochendem hochsiedenden Steinkohlentheeröl und durch mehrfaches Umkrystallisiren aus diesem Lösungsmittel erhielt er das Picen in Blättchen von schwefelgelber Farbe, durch systematisches Auslaugen mit kochendem Cumol und durch mehrfaches Umkrystallisiren wurde es in schönen glänzenden, rein weissen Blättern von blauer Fluorescenz erhalten.

Mit diesem Material sowohl als auch mit dem von schwefelgelber Farbe wurden nun Untersuchungen angestellt, die zu dem Resultat führten, dass dem Picen die Formel $C_{22}H_{14}$ zukomme.

Der von Rasenack aufgefundene Kohlenwasserstoff, das Parachrysen, wie er ihn nannte, dürfte mit dem Picen identisch sein, ebenso das Brenzerythren von Berthelot, welches nach Schulz[2]) bei 307—308° schmilzt. Ob aber auch der von Prunier[3]) aus Petroleumrückständen aufgefundene Kohlenwasserstoff hierher gehört, lässt sich aus den vorliegenden Mittheilungen nicht ersehen.

---

[1]) Ber. XIII, 1834.

[2]) Lieb. Ann. 203, 134.

[3]) Ann. chim. phys. [5] XVII, 5.

Dass bei geeigneter Destillation des Petroleums ein Kohlenwasserstoff entsteht, der die grösste Aehnlichkeit mit dem Picen besitzt, geht aus den Untersuchungen von Graebe und Liebermann[1]) hervor.

Die für das Picen aufgestellte Formel, $C_{22}H_{14}$, ist insofern von besonderem Interesse, als sie diesen Kohlenwasserstoff zu einem neuen Gliede der um C_4H_2 fortschreitenden Reihe C_6H_6, $C_{10}H_8$, $C_{14}H_{10}$, $C_{18}H_{12}$, $C_{22}H_{14}$ macht. Das Picen ist in den meisten Lösungsmitteln fast unlöslich; es löst sich in sehr geringen Mengen in kochendem Eisessig, Benzol und Chloroform. Der Schmelzpunkt ist der höchste bis jetzt für einen Kohlenwasserstoff bekannte, nämlich 337—339° uncor. und cor. etwa 345°. In H_2SO_4 löst sich das Picen mit grüner Farbe, beim Erwärmen Sulfosäure bildend. Chlor- und Brom-Substitutionsprodukte sind dargestellt worden.

Herr Dr. E. Bamberger hatte die Liebenswürdigkeit, mir zu meinen Versuchen reines Ausgangsmaterial zu überlassen.

Picenchinon $C_{22}H_{12}O_2$.

15 gr fein pulverisirtes Picen wurden in ca. 1700 bis 2000 gr Eisessig suspendirt, am Rückflusskühler gekocht und in die siedende Lösung allmählich 15 bis 16 gr Chromsäure, welche in Eisessig gelöst war, siedend eingetragen. Die heisse Lösung wurde nach 7—8stündigem Kochen, in welcher Zeit alles Picen gelöst und in das Chinon übergeführt war, rasch filtrirt. Es schieden sich nach dem Erkalten dunkelorange gefärbte Warzen ab, welche filtrirt und mit Alkohol ausgewaschen wurden. Aus der Mutterlauge, die zum Theil eingedampft wurde, schieden sich

[1]) Ber. XIV, 175.

dunkler gefärbte Warzen ab, die sich nach dem Filtriren und Auswaschen mit Alkohol bedeutend heller färbten. Die Ausbeute betrug 12 gr Chinon, von denen 4 gr aus der Mutterlauge erhalten wurden. Zur völligen Reinigung des Chinons wurde dasselbe mehrfach mit Soda ausgelaugt, mit Wasser gut gewaschen und zu wiederholten Malen aus Alkohol umkrystallisirt. So gereinigt, bildet das Chinon ein fein krystallinisch dunkelorange gefärbtes Pulver. Bei etwa 190° färbt sich das Chinon bedeutend dunkler und schmilzt zwischen 210—230°.

Picensäure.

10 gr fein pulverisirtes Picen wurden mit 200 gr reiner conc. $H_2 SO_4$ in einer Reibschale zu einem dünnflüssigen Brei angerieben, derselbe in einen Kolben mit Rückflusskühler mit der 4fachen Gewichtsmenge Wasser hineingespült und diesem Gemisch 33—34 gr Kaliumdichromat hinzugefügt. Nach 7—8stündigem Kochen ist die Reaktion vollendet und Spuren von nicht angegriffenem Picen erkennbar. Die Flüssigkeit, die anfangs rothbraun erscheint, nimmt zum Schluss eine tief grüne Färbung an. In den ersten Stunden tritt beim Kochen starkes Aufschäumen ein, so dass ein Uebersteigen trotz eines langen Kühlers nicht vermieden werden konnte. Diese Unbequemlichkeiten konnten jedoch dadurch beseitigt werden, dass man vorsichtig erhitzte und ab und zu tropfenweise Wasser durch den Kühler hinzufügte. Der nach dem Erkalten filtrirte und mit Wasser gut gewaschene Niederschlag zeigte eine orangerothe Farbe, welcher von nicht angegriffenen Picen durchsetzt war. Derselbe wurde in ein Becherglas gespült, mit verd. Soda ausgelaugt und auf dem Wasserbade 2 · 3 Stunden

gelinde erwärmt. Das Filtrat, welches tief braun gefärbt ist, wurde durch H Cl in rostbraunen Flocken ausgefällt. Dieser ausserordentlich voluminöse Niederschlag schwindet beim Trocknen fast ganz; es bleiben vielmehr wenige wenn auch schwere Partikelchen von der Farbe des Eisenoxyds zurück, welche, wenn pulvrisirt, das Aussehen des caput mortuum haben.

Das intensiv grün gefärbte Filtrat wurde mit Aether ausgeschüttelt und derselbe verdampft. Es blieb eine zuerst weiss dann gelblich gefärbte harzige Masse zurück, welche sublimirt, und diese Sublimation in Alkohol gelöst wurde. Nach kurzer Zeit schieden sich weisse schön glänzende lange Nadeln ab, deren Schmelzpunkt 128° betrug. Die Reaktion mit Resoroin ergab das Anhydrid der Phtalsäure.

Die Picensäure ist leicht löslich in Ammoniak und Bisulfit und wird aus letzterer Lösung in der Wärme durch Säuren wieder ausgefällt. Sie löst sich in schwefliger Säure farblos und wird durch Eisenchlorid zurückoxydirt. In H_2SO_4 gelöst, zeigt sie eine schön rothviolette Färbung und fällt durch Wasser unverändert in gelben Flocken aus. $Zn + HCl$ reduciren sie zu farblosem Produkt, mit alkoh. Kali giebt sie die Bamberger'sche-, mit Triamidobenzol die Eurhodin-Reaktion. Versetzt man die neutrale Lösung eines Salzes der Säure mit Phenylhydrazin oder Hydroxylamin, so scheidet sich das Hydrazon resp. Oxim in rostgelben Flocken ab.

Die Picensäure löst sich sehr wenig in kochendem Eisessig und Essigäther, sie fällt in der Kälte aus diesen Lösungsmitteln in rostbraunen krystallinischen Flocken aus. Der Schmelzpunkt liegt ungefähr bei 300°.

Eine Analyse der Säure aus Eisessig gab bei Anwendung von 0,1665 gr mit chroms. Blei: 0,453 gr CO_2 und 0,062 gr H_2O.

C = 74,2 pCt.
H = 4,14 „

Silbersalz. Löst man Picensäure in Ammoniak, verdampft denselben und neutralisirt mit HNO_3, so scheidet sich auf Zusatz von Silbernitrat ein voluminöser rostbrauner Eisenoxyd ähnlicher Niederschlag ab.

Aus 0,1205 gr wurden 33,6 pCt. Ag. erhalten.

Destillirt man das Silbersalz in einem trockenen Reagirröhrchen, so sublimirt an den Wänden ein orange farbiger Niederschlag, der, aus Alkohol umkrystallisirt, zwischen 214—240° schmilzt und lange schwefelgelbe glänzende Nadeln bildet. Derselbe ist unlöslich in Ammoniak.

Destillirt man Picensäure mit gebranntem Kalk, so sublimirt ein Kohlenwasserstoff in schönen glänzenden schwefelgelben Blättchen über. Derselbe ist in heissem Alkohol schwer, in heissem Benzol leichter löslich und scheidet sich aus letzterem in der Kälte in feinen perlmutterglänzenden Blättchen ab, deren Schmelzpunkt bei 236° liegt.

Picenketon.

Destillirt man Picenchinon mit der 20 fachen Menge Bleiglätte (wasserfreies Bleioxyd) trocken, so scheidet sich ein gelbes krystallisch erstarrendes Oel ab. Aus siedendem Benzol krystallisirt es in hell schwefelgelben atlasglänzenden Blättchen, deren Schmelzpunkt zwischen 346—347° liegt. Sie sind schwer in Alkohol, Aether und Eisessig, leichter in kochendem Benzol und Chloroform löslich.

Das rohe Produkt wurde mit Wasserdampf übergetrieben, wobei zuerst silberweisse Blättchen, welche in heissem Alkohol leicht löslich, bei 92—95° schmolzen, überdestillirten und vielleicht ein Gemenge von Naphtalin

und Dinaphtyl sind. Zuletzt geht das Keton in schwer flüchtigen gelben Blättchen über.

Ueber Hydroderivate des α-Naphtylamins und Naphtols.

Zum Zweck der Hydrirung aromatischer Kohlenwasserstoffe hat man sich bisher fast ausschliesslich der Jodwasserstoffsäure mit oder ohne Zusatz von gelbem oder amorphem Phosphor oder in Form von von Jodphosphonium unter Druck bedient. Abgesehen von den Unannehmlichkeiten dieser Operation, hat diese Methode den Nachtheil, dass der Experimentator nur mit äusserst geringen Mengen zu arbeiten vermag, und es lag nahe, ein Verfahren aufzufinden, welches mit sonstigen Vorzügen womöglich den Vortheil verbindet, mit grösseren Substanzmengen operiren zu können.

Als solches Verfahren dürfte die Wischnegradsky-Ladenburg'sche Reduktionsmethode empfohlen werden.

Bei dieser jetzt zur allgemeinen Bedeutung gelangten Methode mittelst Natrium und Alkohol zur Ueberführung des β-Naphtonitrils in Naphtobenzylamin beobachtete Bamberger[1]) nebenbei die Bildung eines Kohlenwasserstoffes von der Zusammensetzung $C_{10}H_{10}$, dessen Spaltung in Naphtalin und Wasserstoff ihn als Naphtalindihydrür charakterisirte.

Da vergleichende Versuche beim α-Naphtontril dieses bestätigten, so wurden dieselben auch auf Benzonitril und p-Tolunitril ausgedehnt. Auch hier verlief die Einwirkung in derselben Weise, nur dass der entstandene Kohlenwasserstoff und die gebildete Base in der nicht hydrirten Form auftraten, wie sich dies bei

[1]) Ber. XX, 1702.

der schweren Hydrirbarkeit des einfachen Benzolkerns fast voraussetzen liess.

Die Vortheile, die das empfohlene Verfahren bietet, sind hoch zu veranschlagen, jedoch gestattet es nicht, die Addition bis zur höchsten Hydrirungsstufe, deren die Kohlenwasserstoffe fähig sind, zu steigern.

Naphtalin und Anthracen nehmen z. B. bei Behandlung mit Jodwasserstoffsäure und Phosphor bei 200—220° 6 Atome Wasserstoff auf, während sich durch Einwirkung von Natrium und Amylalkohol nur 2 Atome addiren; bei den einkernigen Kohlenwasserstoffen versagt letztere Methode überhaupt ihren Dienst.

Nachdem Lodter[1]) Untersuchungen über Einwirkung von Natrium auf aromatische Kohlenwasserstoffe gemacht, wurden gleiche Versuche mit β- und α-Naphtylamin von Müller[2]) resp. Althausse[3]) und fast gleichzeitig von mir auf Veranlassung des Herrn Dr. Bamberger angestellt, welche sich auch auf α-Naphtol ausdehnten.

Es zeigte sich hierbei, dass beide Amine 4 Atome Wasserstoff aufgenommen. Bei der hydrirten β-Base finden wir sämmtliche additionellen Wasserstoffatome im amidhaltigen Benzolkern, dagegen sind dieselben bei der α-Base in der stickstofffreien Hälfte des Naphtalinmoleküls aufzusuchen.

Die hydrirte β-Base hat alle früheren Eigenschaften eingebüsst, sie ist eine der stärksten organischen Basen geworden, besitzt durchdringend ammoniakalischen piperidinähnlichen Geruch, stark alkalische Reaktion, absorbirt begierig unter Wärme Kohlensäure.

Ganz anders verhält sich die hydrirte α-Base. Der aromatische Typus bleibt auch hier vollständig

[1]) W. Lodter, Inaug.-Diss., München 1887.

[2]) Müller, Ber. XXI, 847 und 1112.

[3]) Althausse, Ber. XXI, 1786 und 1892.

erhalten, sie ist ohne ammoniakalischen Geruch, ohne Reaktion auf Pflanzenfarbstoffe, ohne Wirkung auf Kohlensäure, auch vermag sie nicht, wie das Isomere der β-Reihe, in der Kälte, wohl in der Wärme Schwefelkohlenstoff unter Bildung eines Sulfocarbaminats zu fixiren und ist leicht der Combination mit Diazokörpern zugänglich.

Einwirkung von Natrium auf α-Naphtylamin.

10 gr Natrium wurden in dünnen Scheibchen oder Drahtform in einen etwa 3—4 Liter fassenden Rundkolben gebracht und derselbe mittelst eines doppelt durchbohrten Korkes verschlossen. Die eine Durchbohrung ist mit einem schräg ansteigenden Kühler in Verbindung gebracht, die andere führt einen Tropftrichter. Es wurden sodann 15 gr α-Naphtylamin in 160—170 gr Amylalkohol gelöst, und diese Lösung dem Natrium durch den Tropftrichter siedend zugeführt. Nachdem die Lösung zugeflossen, schliesst man den Hahn des Tropftrichters und bringt sofort die Flamme eines Bunsen'schen Brenners unter den Kolben.

Um von den lästigen Amylalkohol-Dämpfen verschont zu bleiben, verfährt man am besten so, dass man bei Zusammenstellung des Apparats den Tropftrichter ganz fortlässt, die siedende Lösung vielmehr gleich in den Kolben hineingiesst und denselben dann rasch verschliesst.

Zu Anfang tritt stürmisches Aufwallen und starke Gasentwicklung ein, die Flüssigkeit, die zuerst getrübt erscheint, nimmt im Verlauf der Reaktion, welche ungefähr 25—30 Minuten dauert, eine klare hellgelbe Farbe an. Man giesst, wenn alles Natrium verschwunden, die heisse Flüssigkeit in einen mit etwas Wasser angefüllten Kolben. Es bilden sich zwei

Schichten, eine obere dunkelbraune ölige und eine untere hellgelbe wässrige. Diese Schichten werden im Scheidetrichter von einander getrennt, die obere angesäuert und von derselben der Amylalkohol zum grössten Theil abdestillirt. Schon in der Hitze scheiden sich gelbbraune Blättchen des HCl-Salzes ab, welche nach dem Erkalten abgesaugt und mit Aether gut gewaschen werden. Man trocknet nun das Salz, wäscht es nochmals mit Aether aus und löst es in warmem Wasser. Sollten in der wässrigen Lösung noch Schmiere oder Amylalkohol vorhanden sein, so filtrirt man es wiederholt. Die wässrige Lösung des HCl-Salzes wird sodann in eine concentrirte Na OH-Lösung unter Kühlung eingetragen, worauf sich in der milchig erscheinenden Flüssigkeit nach einigem Schütteln am Boden des Gefässes ein dunkelbraunes Oel absetzt. Dieses Oel wird mit Aether extrahirt und unter Bariumoxyd getrocknet, der Aether abdestillirt und das zurückbleibende Oel der fractionirten Destillation unterworfen.

Die reine Base, welche bei 278,2° und 719 mm Dr. siedet, ist ein farbloses, dickflüssiges nach Dimethylanilin riechendes Oel; sein spez. Gew. beträgt 1,0625 bei 16°. Es bräunt sich sehr rasch an der Luft, sogar im geschlossenen Rohr nach einiger Zeit, weshalb es rathsam ist, die Base sofort wieder in das HCl-Salz zu verwandeln[1]).

Zu diesem Zwecke suspendirt man die Base in Aether und bringt unter Kühlung tropfenweise concentrirte HCl in kleinem Ueberschuss der berechneten Menge hinzu. Das HCl-Salz scheidet sich in schneeweissen Täfelchen ab, deren Schmelzpunkt zwischen 242—245° liegt.

---

[1]) Bei der ersten Darstellung lieferten 300 gr Naphtylamin 107 gr, bei der zweiten 180 gr eine Ausbeute von 103 gr reiner Base.

Um die überschüssige HCl zu entfernen, lässt man das Salz einige Tage im Exsiccator unter Kali stehen.

Eine Analyse lieferte folgenden Werth:

Aus 0,305 gr

berechnet für $C_{10}H_{11}NH_3HCl$	gefunden
Cl = 19,35 pCt.	19,83 pCt.

Verhalten bei der Oxydation.

9 gr. Base wurden mit etwa 600 gr H_2SO_4-haltigem Wasser (1:100) versetzt und unter Kühlung derart 4 pCt. Permanganatlösung tropfenweise zugefügt, dass neues Oxydationsmittel erst dann folgte, wenn das frühere verbraucht war. Zur Oxydation waren 60 gr Permanganat erforderlich. Zu Anfang schien die violette Farbe nicht verschwinden zu wollen, es wurde dieses jedoch durch längeres Stehen erreicht und als sich nach zweistündigem Stehen die Farbe nicht mehr änderte, konnte man den Prozess als beendet ansehen.

Die Braunsteinhaltige Lösung wurde, um besser filtriren zu können, gekocht, durch Colirtuch filtrirt und dieses so oft wiederholt, bis das Filtrat keine Färbung mehr zeigte. Sämmtliche Filtrate wurden dann vereinigt, neutralisirt, mit Thierkohle gekocht und stark eingeengt. Nach dem Ansäuern der Lösung wurde dieselbe ausgeäthert. Die nach dem Abdestilliren des Aethers enthaltene Säure, welche nach einmaligem Umkrystallisiren aus heissem Wasser rein erhalten wurde, krystallisirt in wasserhellen glasglänzenden Prismen. Sie ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leicht löslich und schmilzt bei 148—149°. Ihre Zusammensetzung entspricht der Formel $C_6H_{10}O_4$.

0,212 gr gaben 0,3827 gr CO_2 und 0,1317 gr H_2O.

berechnet für $C_6H_{10}O_4$	gefunden
C = 49,31 pCt.	49,23 pCt.
H = 6,85 „	6,9 „

Silbersalz. Setzt man zu einer neutralen Lösung eines Salzes der Säure Silbernitrat, so fällt ein weisser lichtbeständiger wasserfreier Niederschlag aus, der schwer in Wasser löslich ist.

Kupfersalz. Dasselbe fällt beim Versetzen einer neutralen Salzlösung mit Kupfersulfat als blaugrüner Niederschlag aus, der nach mehrtägigem Stehen in himmelblaue schwere körnige Kryställchen übergeht. Beim Erhitzen nehmen dieselben wieder die ursprüngliche blaugrüne Farbe an unter gleichzeitigem Verlust von 2 Molekülen Krystallwasser.

Tetrahydronaphtonitril $C_{10}H_{11}CN$.

In einem Rundkolben von etwa 2 Liter Inhalt wurden 25 gr Kupfervitriol in 50 gr H_2O gelöst und zu der mässig heissen Lösung 28 gr Cyankali (96 pCt.) zugesetzt. In diese Lösung, welche ungefähr auf 90° erwärmt wurde, lässt man unter tüchtigem Schütteln eine Diazotetrahydronaphtylaminlösung unter guter Kühlung tropfenweise zufliessen.

Zur Diazotirung wurden 18,4 gr HCl Tetrahydronaphtylamin in 160 gr H_2O gelöst und zu dieser Lösung 13 gr HCl (38 pCt.) hinzugefügt. Unter guter Kühlung wurden dann tropfenweise 7 gr $NaNO_2$, in 20 gr H_2O gelöst, eingetragen, und das Ganze nach einigem Stehen vorsichtig mit Soda neutralisirt.

Aus dem Kolben destillirt man das Reaktionsprodukt, welches eine schwarzbraune harzige Masse bildet, direkt mit Wasserdampf über. Es scheidet sich in der Vorlage, in welche man vorsichtshalber etwas Natronlauge, um entweichenden Cyanwasserstoff zurückzuhalten, hineingiesst, ein braunes Oel ab, welches, mit Aether extrahirt, der fraktionirten Destillation unterworfen wird. Bei 277—279° und 721 mm Dr.

gebt das Nitril als schweres zähflüssiges, schwach nach Nitril riechendes Oel über.

0,3012 gr lieferten 0,9266 gr CO_2 und 0,1911 gr H_2O

berechnet für $C_{10}H_{11}CN$	gefunden:
C = 84,07 pCt.	83,9 pCt.
H = 7,01 „	7,05 „

Die wässrige Flüssigkeit, von welcher das durch Aether extrahirte Nitril abgehoben wurde, säuert man an, zieht mit Aether aus und lässt denselben verdunsten. Das zurückbleibende Oel erstarrt nach kurzer Zeit zu schönen Eisblumen-artigen Krystallen. Der Schmelzpunkt liegt bei 68,5—69°; es erwies sich als das Tetrahydronaphtol, welches mit dem aus α-Naphtol gewonnenen identisch ist.

Die Ausbeute an Nitril wird dadurch gesteigert, dass man mit geringen Quantitäten arbeitet. Wendet man statt der oben erwähnten Mengen deren Hälften an, nimmt aber etwas mehr HCl, als die berechnete Menge beträgt, so erhält man aus 9,2 gr HCl-Salz 2 gr Nitril und 1 gr Naphtol.

Tetrahydronaphtoëthiamid $C_{10}H_{11}CSNH_2$.

Tetrahydronaphtonitril wurde in alkoholischem Ammoniak gelöst, und in diese Lösung H_2S eingeleitet. Erwärmt man das in Flaschen fest verschlossene Produkt einige Tage gelinde (30—40°) auf dem Wasserbade und giesst dann den Inhalt in Wasser, so scheidet sich ein mit schönen schwefelgelben glänzenden Doppelpyramiden durchsetztes Oel ab. Die Krystalle sind Schwefel. Das Thiamid stellt ein braunes in reinem Zustande gelbes Oel dar, welches zur völligen Reinigung und Entfernung von Schwefel mit Sulfit und Wasser tüchtig geschüttelt, dann ausgeäthert und getrocknet wurde.

Aus 0,1715 gr wurden 11,6 ccm Stickstoff bei b = 708 mm und t = 16° erhalten,

berechnet für $C_{10}H_{11}CSNH_2$	gefunden
N = 7,33 pCt.	7,33 pCt.

Tetrahydronaphtoësäureamid $C_{10}H_{11}CONH_2$ und Tetrahydronaphtoësäure $C_{10}H_{11}COOH$.

Tetrahydronaphtonitril wird mit alkoholischem Kali versetzt und im zugeschmolzenen Rohr etwa 6—7 Stunden im Schiessofen auf 160—170° erhitzt. Der Rohrinhalt wird mit Wasser in eine Schale gespült und auf dem Wasserbade zur Vertreibung des Alkohols erwärmt.

Es hatten sich zwei Produkte gebildet; das Amid der Naphtoesäure als Zwischenstufe und die Säure selbst, welche von einander durch Soda getrennt werden.

Das Amid, dessen Schmelzpunkt bei 182° liegt, krystallisirt aus Wasser in atlasglänzenden flachen Nadeln. Die Säure schmilzt bei 128° und krystallisirt aus heissem Wasser in dendritisch verzweigten glasglänzenden Prismen. Sie ist sehr leicht in Alkohol löslich, ziemlich leicht in heissem Wasser, schwierig in kaltem.

Ganz rein erhält man sie, wenn man, um jede Spur von Amid zu entfernen, sie in Soda löst und durch Säure wieder ausfällt. Sie reducirt Fehling'sche Lösung und Platinchlorid nicht.

0,1554 gr Amid lieferten 11,5 ccm Stickstoff bei b = 722 mm uud t = 17°,

berechnet für $C_{10}H_{11}CONH_2$	gefunden
N = 8,00 pCt	8,15 pCt.

0,1479 gr Säure gaben 0,405 gr CO_2 und 0,0909 gr H_2O

berechnet für $C_{10}H_{11}COOH$	gefunden
C = 75,00 pCt.	74,7 pCt.
H = 6,82 „	6,83 „

Silbersalz. Löst man die Säure in wenig Ammoniak, fügt etwas Wasser hinzu und verdampft das Ammoniak, so scheidet sich bei Zusatz von Silbernitrat ein weisser flockiger Niederschlag ab, der sich rasch zusammenballt.

Das Silbersalz ist in kaltem Wasser schwer, in heissem leichter löslich und krystallisirt aus diesem in feinen farblosen Nädelchen, die sich beim Erhitzen auf 100° hell rothviolett färben.

Eine Silberbestimmung brachte aus 0,0929 gr

bereehnet für $C_{10}H_{11}COOAg$	gefunden
Ag = 38,16 pCt	38,53 pCt.

Kupfersalz. Es bildet einen hellblaugrünen krystallinischen Niederschlag, der sehr schwer in heissem Wasser löslich ist.

Bleisalz. In heisem Wasser ist dasselbe leicht löslich und krystallisirt beim Erkalten aus demselben in kleinen weissen glänzenden zu Sternchen vereinigten Nädelchen.

Barium- und Calciumsalz sind in Wasser sehr leicht löslich; ersteres krystallisirt aus Wasser in langen seidenglänzenden Nadeln.

Zink- und Quecksilbersalz bringen keinen Niederschlag hervor.

Einwirkung von Natrium auf α-Naphtol.

Zur Darstellung desselben wurde derselbe Apparat benutzt, wie bei der des Tetrahydronaphtylamins.

10 gr. Naphtol wurden in 170 gr. Amylalkohol gelöst und diese Lösung siedend in einen Kolben, in dem sich 12 gr. Natrium in Scheibchen geschnitten befanden, hineingegossen. Zu Anfang erschien die Flüssigkeit getrübt und violett gefärbt, zu Ende der Reaktion (25—30 Min.) klar und hellgelb. Die siedende Flüssigkeit wurde in einen Kolben mit wenig Wasser gegossen und die hierbei entstandenen Schichten von

einander getrennt. Von der oberen wurde der Amylalkohol mit dem Kolonnenapparat abdestillirt und der gelbbraune Krystallbrei, welcher sich schon in der Hitze bildete, nach dem Erkalten in Wasser gelöst, angesäuert und ausgeäthert. Bei der fraktionirten Destillation ging zwischen 264,5—265,5° und 705 mm Druck ein farbloses Oel über, welches sofort zu gelbweissen, naphtalinähnlichen Tafel erstarrte und bei 68° schmolz. Dieselben besitzen starken Phenolgeruch und färben sich durch den Sauerstoff der Luft bald oberflächlich rosa. Die wässrige Schicht wurde ebenfalls angesäuert und wie oben beschrieben behandelt; die aus dieser isolirte Menge von Naphtol war keine nennenswerthe.

Es sei an dieser Stelle bemerkt, dass beim Abdestilliren des Amylalkohols mittelst des Kolonnenapparates ein Ueberhitzen und theilweise Zersetzung der Substanz stattgehabt hat, denn es schied sich beim Lösen des Krystallbreies in Wasser sehr viel Kohle ab, aus welcher nach verschiedentlichem Auslaugen mit Soda kein Naphtol gewonnen werden konnte. Die Ausbeute war daher schlecht.

Destillirt man den Amylalkohol ohne Kolonnenapparat und nicht ganz ab, so erstarrt beim Erkalten die Flüssigkeit zu einer gelbbraunen gummiartigen Masse, welche in heissem Wasser gelöst und von harzigen Bestandtheilen und Amylalkohol leicht nach einigen Malen getrennt wurde. In der Kälte schied sich, nachdem die Flüssigkeit ziemlich eingeengt war, bei Zusatz von Säure sofort fast reines α Tetrahydronaphtol in gelblichen Blättchen ab, welche abgesaugt und mit Wasser gut gewaschen wurden. Beim nachherigen Fraktioniren blieb ein kaum merklicher Rückstand im Kolben zurück.

0,2244 gr gaben 0,6662 gr CO_2 und 0,1658 gr H_2O

berechnet für $C_{10}H_{11}OH$	gefunden
C = 81,08 pCt.	80,97 pCt.
H = 8,1 „	8,21 „

Verhalten bei der Oxydation.

12 gr. Tetrahydronaphtol wurden in verdünnter Natronlauge gelöst, und zu dieser Lösung unter Kühlung und tüchtigem Schütteln tropfenweise 4% Permanganatlösung zugesetzt. Als nach mehrstündigem Stehen die auftretende hellrothe Färbung nicht mehr verschwand, wurde vom Braunstein filtrit, das Filtrat neutralisirt, eingedampft und recht häufig mit Aether geschüttelt Zur Oxydation war die 7fache Menge Permanganat erforderlich. Der Aether wurde abdestillirt; es schied sich ein brauner Krystallbrei ab, welcher viel unzersetztes Naphtol enthielt. Um dieses zu entfernen, wurde Wasserdampf durchgeleitet, die wässrige Lösung mit Thierkohle gekocht und filtrirt. In der Kälte schieden sich Krystalle von verschiedener Form ab, ein Gemisch von Oxalsäure, nachgewiesen als Ca-Salz durch CO_2- und CO-Bildung, und eine andere Säure, die wegen der geringen Ausbeute nicht hat ermittelt werden können.

Um zu einem Resultat zu gelangen, wurde folgender Weg eingeschlagen: 5 gr. Naphtol wurden in sehr verdünnter Soda gelöst und um das Naphtol fein zu vertheilen erwärmt und wieder abgekühlt. Eine 3% Permanganatlösung liess man unter guter Kühlung und tüchtigem Schütteln tropfenweise aus einer Bürette zufliessen, bis sich eine schwach hellrothe Farbe zeigte, die nach einigem Stehen nicht mehr verschwand. Zur Oxydation war die 5fache Menge Permanganat erforderlich. Nachdem vom Braunstein abfiltrirt und derselbe einige Male mit heissem Wasser ausgezogen war, wurden sämmtliche Filtrate vereinigt, in der Wärme mit H_2SO_4 neutralisirt und zuletzt zur Trockne einge-

dampft. Der schmutzig braune Rückstand wurde verschiedentlich mit heissem Sprit ausgezogen, die Lösung zur Trockne eingedampft und mit wenig Wasser, worin der Rückstand sehr leicht löslich ist, gelöst. Man hat das Na-Salz der Säure in Lösung. Hierauf führt man das Na-Salz in das Bleisalz, welches in schönen gelben Flocken ausfällt, über. Nachdem der Niederschlag gut mit Wasser gewaschen ist, schlemmt man denselben mit solchem an, leitet H_2S in den Krystallbrei, filtrirt vom Schwefelblei, kocht das Filtrat mit Thierkohle, filtrirt und dampft stark ein. Schon in der Wärme scheiden sich schöne Nädelchen ab, deren Schmelzpunkt nach der Sublimation 128° betrug. Die Reaktion mit Resorcin lieferte den Beweis, dass das Anhydrid der Phtalsäure vorlag.

Aethyläther des Tetrahydronaphtols $C_{10}H_{11}OC_2H_5$.

In einem Kolben wurden 5 gr. Tetrahydronaphtol in Alkohol gelöst, zu dieser Lösung 2,2—2,4 gr KOH und 5—6 gr Jodaethyl zugefügt. Die Lösung wurde ungefähr $1^1/_2$ Stunde am Rückflusskühler gekocht. Von dem sich zu Boden gesetzten Jodkalium wurde die überstehende Flüssigkeit abgegossen, etwas Wasser hinzugefügt und der Alkohol auf dem Wasserbade verdampft. Nach kurzer Zeit schied sich am Boden des Gefässes ein dunkelbraunes Oel ab, welches ausgeäthert wurde und bei 259° und 705 mm Dr. überging.

Der Aether stellt ein schweres dickflüssiges hellgelbes Oel von sehr angenehmen Geruch dar. Die Umsetzungsgleichung ist folgende:

$$C_{10}H_{11}OH + KOH + C_2H_5J = C_{10}H_{11}OC_2H_5 + KJ + H_2O.$$

Aus 0,113 gr erhielt man 0,3389 gr CO_2 und 0,0926 gr H_2O

berechnet für $C_{12}H_{16}O$	gefunden
C = 81,81 pCt.	81,79 pCt.
H = 9,09 „	9,1 „

Azofarbstoffe.

Die Farbstoffe der tetrahydrirten Naphtalinreihe unterscheiden sich von denen der nicht hydrirten dadurch, dass die auf Seide fixirten Farben bedeutend schönere und mildere Farbentöne zeigen. Erstere würden vielleicht Eingang in die Technik finden, wenn die jetzige Darstellungsmethode eine nicht zu kostspielige wäre. In Folgendem habe ich einige Farbstoffe aus der hydrirten Naphtalinreihe, combinirt mit Diazobenzolchlorid und Diazobenzolsulfosäure dargestellt und die diazotirte Tetrahydronaphtalyminbase mit der nicht hydrirten combinirt. Gleichzeitig habe ich die analogen schon bekannten Farbstoffe der nicht hydrirten Reihe beigefügt, um die analogen Farbstoffe besser vergleichen zu können.

Das Diazobenzolchlorid wurde aus 5 gr Anilin in 150 gr. Wasser und 13 gr. HCl bei Zusatz von 4 gr $NaNO_2$ dargestellt.

Wenn in Folgendem „Diazobenzolchlorid" gesagt wird, so entspricht dieses einem Gramm Anilin. Die Mengenverhältnisse sind bei beiden Arten fast ganz gleiche.

Hydrirt:

Ia. Diazobenzolchlorid wurde zu einer wässrigen Lösung aus 2 gr HCl-Tetrahydronaphtylamin zugesetzt. Es entsteht eine tief dunkel bordeauxfarbene Lösung, aus welcher bei Zusatz von Natriumacetat dunkel roth violette Flocken ausfallen, die sich nach 2— 3 stündi-

Nicht hydrirt:

Diazobenzolchlorid wurde zu Naphtylamin welches in Eisessig gelöst war, zugesetzt. Bei Zusatz von Natriumacetat entstand eine tief bordeauxfarbene Lösung, welche nach kurzer Zeit zu einem grünen metallglänzenden Brei erstarrte. Aus verdünntem heissen Alkohol

gem Stehen dunkelstahlblau färben. Sie krystallisiren aus verdünntem heissen Alkohol in schönen metallglänzenden stahlblauen Nädelchen, welche sich sehr leicht in Alkohol bordeauxfarben lösen. In kaltem Wasser, Benzol und Chloroform sind sie fast garnicht löslich, in heissem etwas leicht, in Eisessig leicht. Der dunkel gefärbten Substanz wegen konnte kein Schmelzpunkt genommen werden. Auf 100° erhitzt, zersetzen sie sich kaum.

Ib. Derselbe Versuch wurde mit der freien Base, in Eisessig gelöst, gemacht, wobei dieselben Erscheinungen beobachtet wurden.

Die Substanz ist äusserst schwer verbrennbar.

0,213 gr lieferten 32,5ccm Stickstoff bei b = 723 mm und t = 18°,

ber. f. C_6H_5-N_2-$C_{10}H_{10}NH_2$
N = 16,73 pCt.
gefunden
16,71 pCt.

krystallisiren feine grüne bronce glänzende Nädelchen, die sich in Alkohol fuchsinfarben lösen. In kaltem Wasser sind sie unlöslich, in heissem wenig, in Eisessig leicht.

II. Diazobenzolchlorid wurde zu einer akalischen Lösung aus 1,5 gr Tetra-

Diazobenzolchlorid wurde zu einer alkalischen Naphtollösung zugesetzt.

hydronaphtol zugesetzt. Nach kurzer Zeit scheidet sich eine grüne metallglänzende harzige Masse ab. Von dieser filtrirt, fällt aus dem tief braun gefärbten Filtrat bei Zusatz von Säure ein Niederschlag von rothbraunen harzigen Flocken mit grünem Metallglanz aus. Aus verdünntem heissen Alkohol scheiden sich letztere in der Kälte in Form von schönen metallglänzenden kantharidengrünen Täfelchen aus. Sie sind in kaltem und heissem Wasser unlöslich, in Benzol schwer, in Eisessig etwas und in Chloroform leicht löslich. Auf 100° erhitzt, zersetzen sie sich und sind schwer verbrennbar. 0,533 gr gaben 52,5 cm Stickstoff bei b = 725 mm und t = 18°.

ber. f C_6H_5-N_2-$C_{10}H_{10}OH$
N = 11,1 pCt.
gefunden
10,82 pCt.

Von den harzigen Bestandtheilen filtrirt, scheiden sich aus dem braun gefärbten Filtrat auf Zusatz von Säure rothbraune Flocken ab, die einen grünlichen Metallglanz zeigen. Dieselben sind in kaltem Alkohol sehr wenig, in heissem leicht löslich und fallen bei Zusatz von Wasser unverändert wieder aus.

III. 1 gr Diazobenzolsulfosäure in alkalischer Lösung wurde zu 0,8 gr Tetrahydronaphtol in

Eine alkalische Lösung von Diazobenzolsulfosäure und Naphtol ist bordeauxfarben. Bei Zu-

Alkali zugesetzt. Es fällt aus der dunkelrothen Lösung bei Zusatz von Essigsäure das Na-Salz in schönen orangerothen Flocken aus, welche getrocknet atlasglänzend schimmern. Das Salz löst sich sehr leicht in wenig heissem Wasser mit orangerother Farbe und krystallisirt aus diesem Lösungsmittel in feinen orangerothen broncegläzenden Blättchen. Die wässrige Lösung des Salzes wird durch Na-Cl ausgesalzen und es fällt aus derselben bei Zusatz von Säure die freie Säure in feinen scharlachrothen Flöckchen, die in Wasser unlöslich sind, aus.

Eine Analyse nach der Formel

$$C_6H_4\begin{matrix}SO_3Na \\ N_2C_{10}H_{10}OH\end{matrix}$$

lieferte bei Anwendung von 0,21 gr.

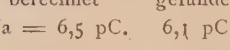
ber. f. Na 6,8 pCt.
gefunden 6,4 pCt.

IV. Suspendirt man 1 gr Diazobenzolsulfosäure in Wasser und fügt zu derselben eine wässrige Lösung aus 1 gr HCl-satz von Essigsäure entsteht ein purpurrother Niederschlag des Na-Salzes. Die wässrige Lösung desselben wird durch Na Cl ausgesalzen, und die freie Säure, die in bräunlich violetten Flocken bei Zusatz von Säure ausfällt und getrocknet einen grünlichen Metallglanz zeigt, löst sich in Alkohol leicht mit schöner orangerother Farbe.

Zu Diazobenzolsulfosäure in Wasser suspendirt wurde eine wässrige Lösung von Naphtylamin zugesetzt. Nach

Tetrahydrophtylamin hinzu, so entsteht nach kurzer Zeit ein rothbrauner dicker Brei, der grünen Metallglanz zeigt. Derselbe wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gut gewaschen und aus heissem umkrystallisirt. Es fällt die freie Säure schon in der Wärme beim Filtriren in rothbraunen Flocken aus, welche getrocknet, violettroth erscheinen. Die Säure ist in kaltem Wasser sehr schwer löslich, leichter in heissem, sehr leicht in Alkohol und zwar in diesem Lösungsmittel mit dunkelorangerother Färbung. Der Schmelzpunkt könnte der dunkeln Farbe wegen nicht genommen werden. Setzt man zu einer concentrirten wässrigen Lösung der Säure Na OH, so scheidet sich das Natronsalz in grossen Diamantglänzenden (Helianthin) Blättchen ab. Die Säure wird leicht aus wässriger Natrosalzlösung bei Zusatz von H_2SO_4 sofort in rothbraunen Flocken erhalten. kurzer Zeit entstand ein dunkelbrauner Niederschlag mit grünlichem Metallglanz. Derselbe krystallisirt, in Alkohol gelöst, in violettbraunen bronceglänzenden Blättchen, die sich in Wasser mit Himbeerrother Farbe leicht lösen.

0,1915 gr Na-Salz lieferten nach der Formel



berechnet	gefunden
Na = 6,5 pC.	6,1 pCt.

V. Diazotetrahydronaphtylamin, 2 gr HCl-Salz entsprechend, wurden zu 1,6 gr α Naphtylamin, in Eisessig gelöst, zugesetzt. Bei Zusatz von Natriumacetat entstand eine tief violette Färbung und Abscheidung eines harzigen Niederschlages, der filtrit und mit Wasser gewaschen wurde. Derselbe ist in heissem Alkohol mit violettrother Farbe leicht löslich. In der Kälte scheiden sich roth und grün bronceschimmernde zu Warzen vereinigte Prismen ab. Es ist dieses ein Gemenge zweier Körper, denn nach nochmaligem Umkrystallisiren aus heissem Alkohol und Filtriren schieden sich in der Kälte feine rothe zu Büscheln vereinigte seidenglänzende Nädelchen ab, deren Schmelzpunkt 135° betrug. Auf dem Filter blieb ein schöner grüner Rückstand, der in Eisessig violett gelöst, in schönen grünen metallglänzenden Würfelchen krystallisirte. Diese Krystalle sind nicht weiter untersucht worden.

0,1385 gr gaben 18 ccm Stickstoff bei b = 723 mm und t = 18°.

berechnet für $C_{10}H_{10}$-N_2-$C_{10}H_8NH_2$	gefunden
N = 13,9 pCt.	14,3 pCt.

VI. Diazotetrahydronaphtylamin, entsprechend 2 gr HCl-Salz, wurde zu einer alkalischen Lösung aus 1,2 gr Resorcin zugesetzt. Es entsteht sofort ein Niederschlag von schönen tief rothbraunen Flocken, die mit kaltem Wasser, in welchem sie etwas löslich sind, gewaschen wurden. Der Niederschlag wird in heissem Alkohol gelöst und filtrirt. Es scheiden sich

bei Zusatz von Wasser schöne feine ziegelrothe glasglänzende Blättchen ab, welche bei 187° zusammensintern und sich bei 208° zersetzen. Das Filtrat wurde durch Wasser ausgefällt, welches Produkt sich ebenso wie das vorher beschriebene verhält.

Eine Stickstoffbestimmung aus 0,167 gr lieferte 16,5 ccm Stickstoff bei b = 719 mm und t = 21°.

berechnet für $C_{10}H_{10}$-N_2-$C_6H_3(OH)_2$	gefunden
N = 10,48 pCt.	10,6 pCt.

Die durch Herrn Althausse spectroscopisch untersuchten Farbstoffe zeigen in ihren Spectren eine sehr bedeutende Uebereinstimmung.

Bei starker Concentration der Lösungen besitzen alle eine starke Lichtintensität im Gelb und Roth, während im Blau und Violett starke Absorption eintritt. Beim allmählichen Verdünnen der Lösung tritt von Blau her eine Aufhellung ein. Das Dunkelheitsmaximum liegt an der Grenze von Grün und um Blau, kann jedoch nicht gemessen werden. Während bei den Farbstoffen der normalen Reihe diese Absorption an der Grenze von Gelb und Grün beginnt, zwar so, dass alle grünen Strahlen ausgelöscht erscheinen, tritt sie bei den correspondirenden Gliedern der hydrirten Reihe meist erst im Grün oder Blau auf. Hieraus geht unzweifelhaft hervor, dass Wasserstoff, in einen organischen Farbstoff eingeführt, seine Streifen nach Blau verschiebt.

Die Untersuchung wurde in der Art ausgeführt, dass stets molekulare Gewichtsmengen in ganz bestimmten Concentrationen in Anwendung kamen.

Die nachstehende Tabelle der untersuchten Farbstoffe enthält die Wellenlängen, bei denen die Absorption eintritt.

Combinirt:

1. Diazobenzolchlorid mit α-Naphtylamin.
   $\lambda = 557{,}6$.
2. Diazobenzolchlorid mit α-Naphtol.
   $\lambda = 534{,}65$.
3. Diazobenzolsulfosaures Natrium mit α-Naphtol
   $\lambda = 562{,}19$.
4. Diazobenzolsulfosaures Natrium mit α-Naphtylamin
   $\lambda = 569{,}84$.
5. Diazobenzolsulfosäure mit α-Naphtylamin
   $\lambda = 531{,}35$.

1a. Diazobenzolchlorid mit Tetrahydro-α-Naphtylamin.
   $\lambda = 538{,}47$.
2a. Diazobenzolchlorid mit Tetrahydro-α-Naphtol
   $\lambda = 492{,}93$.
3a. Diazobenzolsulfosaures Natrium mit Tetrahydro-α-Naphtol
   $\lambda = 505{,}58$.
4a. Diazobenzolsulfosaures Natrium mit Tetrahydro-α-Naphtylamin
   $\lambda = 532{,}35$.
5a. Diazobenzolsulfosäure mit Tetrahydro-α-Naphtylamin
   $\lambda = 508{,}24$.